
Printed by EAST

UserID: mchristian

Computer: TRN03097

Date: 07/17/2008

Time: 09:23

Document Listing

Document	Image pages	Text pages	Error pages
JP 04094727 A	4	0	0
Total	4	0	0

⑪ 公開特許公報(A) 平4-94727

⑫ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)3月26日

B 01 D 71/68
71/40

8822-4D
8822-4D

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 透水性にすぐれる芳香族ポリスルホン半透膜の製造方法

⑮ 特 願 平2-212211

⑯ 出 願 平2(1990)8月10日

⑰ 発 明 者 山 本 孝 幸

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内

⑱ 発 明 者 恩 村 政 美

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内

⑲ 出 願 人 日 東 電 工 株 式 有 限 公 司

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

⑳ 代 理 人 弁 理 士 牧 野 逸 郎

明 細 書

1. 発明の名称

透水性にすぐれる芳香族ポリスルホン半透膜の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 芳香族ポリスルホンと親水性樹脂とを含む製膜溶液から製造した半透膜を α 、 β -不飽和カルボン酸を主単量体成分とするポリカルボン酸の水溶液に浸漬した後、熱処理することを特徴とする透水性にすぐれる芳香族ポリスルホン半透膜の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、透水性にすぐれる芳香族ポリスルホン半透膜に関する。

従来の技術

ポリスルホンは、耐熱性及び耐薬品性にすぐれるところから、従来、これを素材とする半透膜が多数提案されており、また、種々の産業分野で実用化されている。しかしながら、ポリスルホンは、

疎水性であつて、親水性が低いために、これを素材とする半透膜は、親水性素材からなる半透膜に比べて、透水性が著しく低い。

そこで、従来、ポリスルホンからなる半透膜の透水性を改善する試みが種々提案されている。それらのなかでも、ポリスルホンと親水性樹脂とから製膜溶液、即ち、ドープを調製し、これより製膜して、半透膜を得る方法が注目されている。例えば、J. Applied Polymer Sci., 20, 2377-2394 (1976)には、上記親水性樹脂として、平均分子量10000~40000のポリビニルピロリドンを用いることが提案されている。

しかしながら、ポリビニルピロリドンは水溶性であるので、かかる樹脂を素材重合体成分の一部として含む半透膜を長期間にわたつて水処理に用いるとき、溶出することが避けられず、かくして、半透膜が経時的に透水性において低下する。

かかる問題を解決するために、ポリビニルピロリドンを膜素材重合体成分として含む半透膜を樹製した後、ポリビニルピロリドンを水不溶化する

ことが提案されている。例えば、特開昭62-38205号公報には、ポリビニルピロリドンを含むポリスルホン半透膜を強塩基や過硫酸塩の水溶液に浸漬し、90～100℃で熱処理する方法が提案されている。また、特開昭63-97205号公報には、膜を長時間にわたって熱処理する方法が提案されている。

発明が解決しようとする課題

本発明は、親水性樹脂と芳香族ポリスルホンとからなり、透水性にすぐれ、しかも、親水性樹脂の溶出を抑制した半透膜を簡単に且つ穏和な条件下に製造する方法を提供することを目的とする。

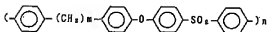
課題を解決するための手段

本発明による透水性にすぐれる芳香族ポリスルホン半透膜は、芳香族ポリスルホンと親水性樹脂とを含む製膜溶液から製造した半透膜を α 、 β -不飽和カルボン酸を主単量体成分とするポリカルボン酸の水溶液に浸漬した後、熱処理することによって得られる。

本発明において用いるポリスルホンは、通常、

3

(IV)



(V)

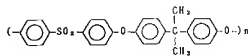
(式中、mは0を含む整数である。)

しかし、本発明において用いるポリスルホンは、特に、上記に限定されるものではなく、例えば、上記式において、芳香環が置換基を有していてもよい。

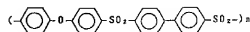
本発明において、親水性樹脂は、芳香族ポリスルホンと相溶性を有するポリビニルピロリドン、アルキル置換ビニルピロリドン重合体、ビニルピロリドン-酢酸ビニル共重合体、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール等を挙げることができるが、特に、ポリビニルピロリドンが最も好ましく用いられる。

親水性樹脂は、ドーブにおいて、通常、0.1～20重量%の濃度の範囲で用いられる。一般に、

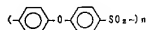
式(I)～(V)で表わされる繰返し単位を有する。



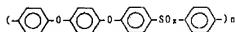
(I)



(II)



(III)



4

低分子量のものを用いるときは、多量に用いるのがよく、高分子量のものを用いるときは、比較的少量の配合でよい。例えば、市販品として入手し得るK-90(平均分子量36万、和光純薬工業(株)を用いるときは、芳香族ポリスルホンに対して、2～10重量%の範囲が好適である。

本発明によるポリスルホン半透膜は、好ましくは予め添加剤を溶解させてなる有機溶剤中にポリスルホンを溶解させ、次いで、親水性樹脂を溶解させて、製膜溶液、即ち、ドーブを調製し、これを常法である相転換法によつて製膜して、得ることができる。

上記添加剤は、用いる有機溶剤及び水に溶解し、用いる親水性樹脂の良溶剤であり、ポリスルホンに対しては貧溶剤である物質をいい、通常、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ヘキサノール、1,4-ブタンジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これら添加剤は、通常、

溶剤に対して0.1～10重量%の濃度に溶解させて用いられる。

また、製膜溶液を調製するための有機溶剤としては、用いるポリスルホンや親水性樹脂、添加剤等に応じて適宜に選ばれるが、通常、ジメチルホルムアルデヒド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等が好適に用いられる。

ドーブにおけるポリスルホンの濃度は、通常、5～20重量%の範囲がよい。5重量%より小さいときは、ドーブ粘度が低すぎて、製膜に困難を生じ、他方、20重量%を越えるときは、得られる半透膜が透水性において十分でない。

ドーブを平皿を支持体上に流延し、凝固浴に浸漬すれば、平板状の膜を得ることができ、また、ドーブを二重管型のノズルの外管から押し出すと共に、内管から凝固液を吐出させて、押し出されたドーブを中空糸状に保持しつつ、次いで、凝固液に浸漬すれば、中空糸状膜を得ることができる。このような相転換法による製膜法は、既によく知られている。

7

製造費用からみても好ましくない。半透膜をポリカルボン酸の水溶液に浸漬する時間は、通常、10分から2時間の範囲でよい。

このように半透膜をポリカルボン酸水溶液に浸漬した後の熱処理温度は、80～180℃、好ましくは130～170℃の範囲であり、通常、1時間以上熱処理すれば十分である。かかる熱処理は、例えば、熱風乾燥器中に膜を置けばよい。

発明の効果

本発明によるポリスルホン半透膜は、膜素材成分として親水性樹脂を含み、高い透水性を有し、しかも、その親水性樹脂が水不溶化されているために、それが溶出することがなく、長期間にわたって水処理に用いられても、当初の高い透水性が保持される。

実施例

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

以下において、得られた半透膜の透水速度及び

本発明によれば、このようにして得られた親水性樹脂を含む芳香族ポリスルホンからなる半透膜を α 、 β -不飽和カルボン酸を主単量体成分とするポリカルボン酸の水溶液に浸漬した後、熱処理して、親水性樹脂を水不溶化する。上記 α 、 β -不飽和カルボン酸を主単量体成分とするポリカルボン酸として、例えば、ポリアクリル酸やポリイタコン酸を挙げることができる。

用いるポリカルボン酸水溶液の濃度は、半透膜をそれに浸漬する温度や時間にもよるが、通常、0.001～10重量%の範囲である。浸漬温度は、通常20～100℃の範囲である。ポリカルボン酸の濃度が0.01重量%より小さいときは、親水性樹脂の水不溶化に効果がなく、他方、10重量%を越えるときは、過剰のポリカルボン酸が溶出するおそれがある。ポリカルボン酸は、親水性樹脂、例えば、ポリビニルピロリドンの分子間に架橋する。従って、ポリカルボン酸が親水性樹脂に対して過剰であるとき、この架橋に関与しないポリカルボン酸が溶出するおそれがある。更に、

8

ポリビニルピロリドンの膜からの溶出性は、次の方法によって評価した。

透水速度

平板状膜については、プラスチック製の攪拌円筒セル型透過試験機を用いて、25℃で一定時間、透過試験を行なうて、透水速度を求めた。

中空糸状膜については、一端を目止めし、プラスチック管に挿入し、市販のボツティング剤を用いて小型モジュールを作製し、同様に測定した。

ポリビニルピロリドンの溶出性

膜0.5gを水50mlに浸漬し、70℃で1時間加熱した後、溶出樹脂を含む水を波長350～220nmの紫外線吸収スペクトルを測定した。

実施例1

ポリスルホン(ユーデルP-3500)15重量部、ポリビニルピロリドン(K-90)5重量部及び水3重量部をジメチルアセトアミド77重量部に加え、80℃に加熱して均一なドーブを調製した。

このドーブを25℃にてガラス板上に流延し、

20℃の水中に浸漬して凝固させ、更に20℃の流水にて1時間水洗して、平板状ポリスルホン半透膜を得た。以下、この膜を前駆体膜という。

次いで、この前駆体膜をポリアクリル酸の水溶液（和光純薬工業純製、25重量%水溶液は30℃で80000~120000センチポイズの粘度を有する。）に80℃で1時間浸漬した後、150℃で1時間加熱した。

得られた半透膜は、透水速度 $3970 \text{ l} / \text{m}^2 \cdot \text{時} \cdot \text{kgf} / \text{cm}^2$ 、溶出液の紫外線吸収スペクトルの最大値は0.078であつた。

実施例 2

実施例1にて得た前駆体膜を0.01重量%濃度のポリイタコン酸水溶液に90℃で1時間浸漬した後、170℃で1時間加熱処理した。

得られた半透膜は、透水速度 $7480 \text{ l} / \text{m}^2 \cdot \text{時} \cdot \text{kgf} / \text{cm}^2$ 、溶出液の紫外線吸収スペクトルの最大値は0.094であつた。

実施例 3

実施例1にて得た前駆体膜を1重量%濃度のポ

リイタコン酸水溶液に20℃で10分間浸漬した後、150℃で1時間加熱処理した。

得られた半透膜は、透水速度 $4750 \text{ l} / \text{m}^2 \cdot \text{時} \cdot \text{kgf} / \text{cm}^2$ 、溶出液の紫外線吸収スペクトルの最大値は0.048であつた。

実施例 4

ポリスルホン（ユーデルP-3500）17重量部、ポリビニルピロリドン（K-90）4重量部及び水3重量部をジメチルアセトアミド76重量部に加え、80℃に加熱して均一なドープを調製した。

このドープを二重管型ノズルの外管から押し出し、内管からジメチルスルホキシド/水混合溶剤（70/30）を吐出させ、ノズルから30cm下方の70℃の凝固水中に浸漬通過させた後、20℃の流水で1時間水洗して脱溶剤して、内径0.3mm、外径0.5mmの中空糸状前駆体膜を得た。

次いで、この前駆体膜を0.01重量%のポリイタコン酸の水溶液に85℃で1時間浸漬した後、150℃で1時間加熱した。

大値は1.060であつた。

特許出願人 日 東 電 工 株 式 会 社
代理人 弁 理 士 牧 野 逸 郎

得られた中空糸状半透膜は、透水速度 $8760 \text{ l} / \text{m}^2 \cdot \text{時} \cdot \text{kgf} / \text{cm}^2$ 、溶出液の紫外線吸収スペクトルの最大値は0.085であつた。

実施例 5

実施例4にて得た前駆体膜を0.1重量%のポリイタコン酸水溶液に20℃で30分間浸漬した後、170℃で1時間加熱処理した。

得られた中空糸状半透膜は、透水速度 $10910 \text{ l} / \text{m}^2 \cdot \text{時} \cdot \text{kgf} / \text{cm}^2$ 、溶出液の紫外線吸収スペクトルの最大値は0.097であつた。

比較例 1

実施例1にて得た前駆体膜は、透水速度 $120 \text{ l} / \text{m}^2 \cdot \text{時} \cdot \text{kgf} / \text{cm}^2$ 、溶出液の紫外線吸収スペクトルの最大値は1.776であつた。

比較例 2

実施例1にて得た前駆体膜をポリアクリル酸水溶液に浸漬することなく、そのまま150℃で1時間加熱処理した。

得られた半透膜は、透水速度 $950 \text{ l} / \text{m}^2 \cdot \text{時} \cdot \text{kgf} / \text{cm}^2$ 、溶出液の紫外線吸収スペクトルの最